

## PENT COOPERATION TREA /

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 February 2000 (09.02.00)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE
International application No. PCT/DE99/01898	Applicant's or agent's file reference D-98 008 PCT
International filing date (day/month/year) 01 July 1999 (01.07.99)	Priority date (day/month/year) 03 July 1998 (03.07.98)
Applicant SAKUTH, Michael et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
08 January 2000 (08.01.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election  was  
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Maria Kirchner
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>D - 98 008 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 99/ 01898</b>	internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>01/07/1999</b>	(Frühester) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/07/1998</b>

Anmelder

**RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALÖL...et al.**

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 99/01898

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. September 1992 (1992-09-16)	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28. September 1988 (1988-09-28)	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7. Februar 1973 (1973-02-07)	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7. November 1963 (1963-11-07) in der Anmeldung erwähnt	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipieller oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abeendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. Oktober 1999

29/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 99/01898

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0503229	A 16-09-1992	DE 4107973 A		17-09-1992
		CA 2062658 A		14-09-1992
		DE 59202579 D		27-07-1995
		JP 6039287 A		15-02-1994
		US 5208195 A		04-05-1993
EP 0283649	A 28-09-1988	DE 3709401 A		29-09-1988
		JP 63252546 A		19-10-1988
		US 4808559 A		28-02-1989
GB 1306141	A 07-02-1973	BE 748213 A		31-08-1970
		DE 2065569 A		02-05-1974
		DE 2015536 A		05-11-1970
		FI 53209 B		30-11-1977
		FI 53210 B		30-11-1977
		FR 2042126 A		05-02-1971
		JP 53037315 B		07-10-1978
		NL 7003037 A		05-10-1970
DE 1156772	B	FR 1315577 A		22-04-1963
		GB 981237 A		20-01-1965
		NL 137433 C		10-09-1964
		NL 273849 A		



## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference D-98 008 PCT	FOR FURTHER ACTION <span style="float: right;">See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)</span>	
International application No. PCT/DE99/01898	International filing date (day/month/year) 01 July 1999 (01.07.99)	Priority date (day/month/year) 03 July 1998 (03.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 21/16		
Applicant RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>

Date of submission of the demand 08 January 2000 (08.01.00)	Date of completion of this report 21 September 2000 (21.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/DE99/01898

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-15, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the claims, Nos. 1-35, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/01898

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-35	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-35	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-35	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 503 229 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG)  
16 September 1992 (1992-09-16)

D2: EP-A-0 283 649 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG)  
28 September 1988 (1988-09-28).

The subject matter of Claims 1-35 appears to meet the requirements of PCT Article 33(2). The catalyst as per the claims is defined as a "product-by-process", as a catalyst containing less than 0.3 wt.% aluminium. The catalysts as per D1 and D2 contain approximately 0.5 wt.% aluminium.

The difference in aluminium content between the present application and the prior art appears to cause the following effects: high yields at the beginning of the test and a large degree of stability in storage. These effects cannot be readily deduced from the prior art. The subject matter of the present application therefore appears to meet the requirements of PCT Article 33(3).



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/DE 99/01898

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Pages 11 and 14 cite two figures although no figure was originally submitted. The applicant should correct this lack of clarity.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 25 SEP 2000

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-98 008 PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/01898	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 01/07/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 03/07/1998

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK  
B01J21/16

Anmelder

RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL...et al.

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I  Grundlage des Berichts
  - II  Priorität
  - III  Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V  Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI  Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII  Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII  Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08/01/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.09.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Cappadonia, M  Tel. Nr. +49 89 2399 8029





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/01898

## I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.:*)

### Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-35 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung, Seiten:  
 Ansprüche, Nr.:  
 Zeichnungen, Blatt:

3.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-35
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-35
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-35
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen

si h B iblatt



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/01898

---

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 503 229 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. September 1992  
(1992-09-16)

D2: EP-A-0 283 649 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28. September 1988  
(1988-09-28)

Der Gegenstand der Ansprüche 1-35 scheint die Erfordernisse des Art. 33(2) PCT zu erfüllen. Der Katalysator gemäß den Ansprüchen ist als "product- by-process" definiert, als Katalysator mit einem Aluminiumgehalt von kleiner 0.3 Gew-%. Die Katalysatoren gemäß D1 und D2 enthalten ca. 0.5 Gew. % Aluminium.

Der Unterschied im Aluminiumgehalt zwischen der vorliegenden Anmeldung und dem Stand der Technik scheint folgenden Effekte zu verursachen: hohe Ausbeute bei Versuchbeginn und hohe Langzeitstabilität. Die Effekten können nicht unmittelbar aus dem Stand der Technik abgeleitet werden, Deshalb scheint der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung die Erfordernisse des Art. 33(3) PCT zu erfüllen.

**Zu Punkt VIII**

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Auf Seiten 11 und 14 werden zwei Abbildungen zitiert, keine Abbildung wurde aber ursprünglich eingereicht. Der Anmelder sollte diese Unklarheit beheben.





(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>B01J 21/16, 37/10, C07C 29/04, B01J 37/06</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/01480</b>
(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Januar 2000 (13.01.00)			
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01898			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 29 747.5 3. Juli 1998 (03.07.98) DE			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): SAKUTH, Michael [DE/DE]; Lipper Weg 193, D-45772 Marl (DE), LOHRENGEL, Gregor [DE/DE]; Naheweg 3, D-46286 Dorsten (DE), MASCHMEYER, Dietrich [DE/DE]; Wickingstrasse 5 a, D-45657 Recklinghausen (DE), STOCHNIOL, Guido [DE/DE]; Langehegge 174, D-45770 Marl (DE).			
(74) Anwalt: SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).			

(54) Title: DEALUMINIZED CATALYST SUPPORT, METHOD FOR PRODUCING SAID CATALYST SUPPORT AND METHOD FOR HYDRATING C<sub>2</sub>- OR C<sub>3</sub>-OLEFINS WITH WATER IN THE PRESENCE OF A CATALYST CONSISTING OF THIS CATALYST SUPPORT IMPREGNATED WITH ACID

(54) Bezeichnung: ENTALUMINIERTER KATALYSATORTRÄGER, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES KATALYSATORTRÄGERS UND VERFAHREN ZUR HYDRATISIERUNG VON C<sub>2</sub>- ODER C<sub>3</sub>-OLEFINEN MIT WASSER IN GEGENWART EINES KATALYSATORS, DER AUS DIESEM MIT SÄURE GETRÄNKTN KATALYSATORTRÄGER BESTEHT

(57) Abstract

The invention relates to a dealuminized catalyst support, to a method for producing a catalyst support with a reduced aluminium content based on naturally occurring sheet silicates, for example montmorillonite, and to a method for hydrating C<sub>2</sub>- or C<sub>3</sub>-olefins using the catalyst support with the reduced aluminium content. The support is impregnated with phosphoric acid for the acid-catalysed hydration reaction. The invention improves on conventional hydration methods since no aluminium can leach out of the support in the presence of the phosphoric acid. As a result, there are no longer any aluminium phosphate blockages to be expected in the apparatus connected downstream of the reaction.

(57) Zusammenfassung

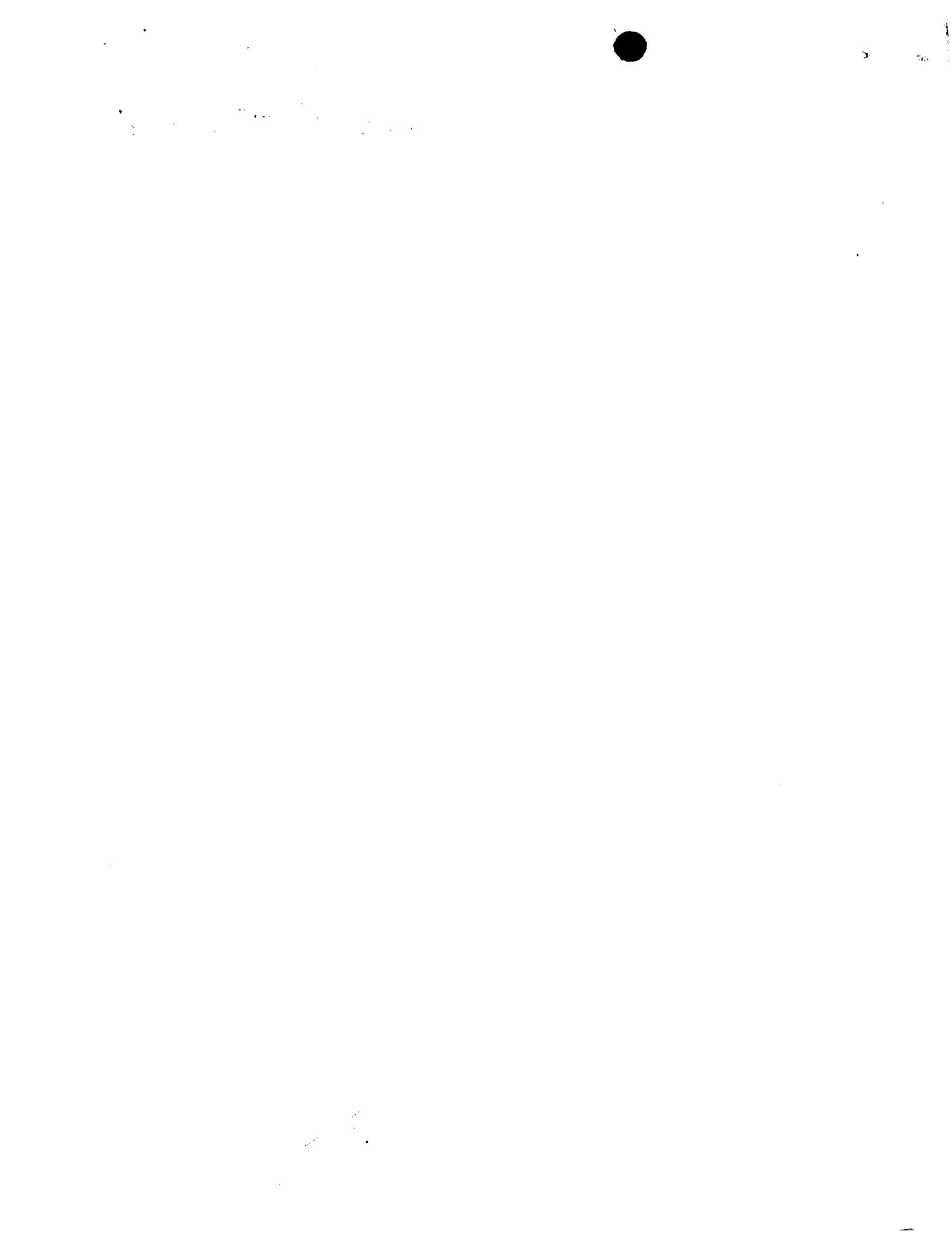
Beansprucht wird ein entaluminiert Katalysatorträger, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt auf Basis natürlich vorkommender Schichtsilikate, wie beispielsweise Montmorillonit sowie ein Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen, bei welcher der Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt eingesetzt wird. Für die sauer katalisierte Hydratisierungsreaktion wird der Träger mit Phosphorsäure getränkt. Die erfindungsgemäße Verbesserung gegenüber dem herkömmlichen Hydratisierungsverfahren besteht darin, daß keine Aluminium-Auslaugung des Trägers in Gegenwart der Phosphorsäure mehr stattfinden kann. Somit sind in den der Reaktion nachgeschalteten Apparaten keine Verblockungen durch Aluminiumphosphat mehr zu erwarten.



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Républik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



534 Rec'd PCT/DT 22 NOV 2008

5 Entaluminierter Katalysatorträger, Verfahren zur Herstellung des Katalysatorträgers und Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus diesem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht

10 Beansprucht wird ein entaluminierter Katalysatorträger, ein Verfahren zur Herstellung des Katalysatorträgers und ein Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus diesem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht.

15 Bekannt ist, daß sich lineare oder gering verzweigte Olefine niederer Molekülmasse in der Gasphase bei erhöhten Drücken und Temperaturen mit Wasserdampf zu Alkoholen umsetzen lassen. Von großtechnischer Bedeutung ist dabei die Synthese von Ethanol aus Ethen und Isopropanol aus Propen. Die Herstellung dieser Alkohole erfolgt in Gegenwart saurer Katalysatoren, wobei in der Regel ein mit Phosphorsäure getränktes, alumosilikatisches bzw. silikatisches Material als Katalysatorträger verwendet wird.

20 Das Material des Katalysatorträgers baut sich entweder aus reiner Kieselsäure auf, wie beispielsweise Kieselgel (US 2 579 601), oder besteht aus Kieselsäure mit variierenden Tonerdegehalten (US 3 311 568) bzw. aus reinen, beispielsweise montmorillonithaltigen Schichtsilikaten (DE 29 08 491).

25 Neben diesen phosphorsäurehaltigen Katalysatorträgern werden auch zeolithische Materialien (EP 0 323 269 B1) oder andere saure Katalysatoren, wie z.B. Zirkonphosphate (GB 005 534), verwendet.

30 Bei den Trägern, die ausschließlich auf Kieselsäure in Form von Kieselgelen basieren, ist die mechanische Festigkeit über eine längere Standzeit bisher problematisch. Aluminiumhaltige Katalysatorträger oder solche, die nur auf Tonerden basieren, zeigen zwar eine deutlich höhere Langzeitstabilität, besitzen aber den erheblichen

422-107423

• 30

ANSWERING THE CALL OF GOD

Nachteil, daß während der Hydratisierungsreaktion Aluminium durch die Einwirkung der Phosphorsäure aus dem Katalysatorträger herausgelöst wird. Das Aluminium findet sich als schwerlösliche Ablagerung in Form von Aluminiumphosphaten in den 5 nachgeschalteten Apparaten wieder. Diese werden hierdurch allmählich verblockt.

In DE 1 156 772 wird ein Verfahren vorgestellt, den Aluminiumgehalt der Schichtsilikate durch die Einwirkung von Salzsäure zu senken. Jedoch weist das Trägermaterial selbst bei intensiver Salzsäurewäsche noch einen Restaluminiumgehalt von etwa 1 bis 2 10 Gew.-% auf.

In EP 0 578 441 B1 wird mit einem pelletisierten Silikatträger auf Aerosilbasis (Degussa), der kein Aluminium enthält, eine gewisse Langzeitstabilität erreicht. Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aerosil ist das relativ teure 15 Siliziumtetrachlorid. Da es sich bei Materialien auf Basis von Schichtsilikaten, wie beispielsweise dem Montmorillonit, um ein Naturprodukt handelt, das in entsprechenden Lagerstätten abgebaut werden kann, besitzen diese gegenüber pelletisierten Silikatträgern einen deutlichen Vorteil in der Wirtschaftlichkeit des Hydratisierungsprozesses.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht, zu finden, bei welchem der Katalysatorträger eine möglichst hohe Langzeitstabilität besitzt und gleichzeitig der Austrag an Aluminium während der Hydratisierungsreaktion möglichst 25 gering ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein entaluminierter Katalysatorträger, auf Basis von im wesentlichen aluminiumhaltigen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-% eine hohe Langzeitstabilität 30 aufweist, und daß bei einem Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten



Katalysatorträger besteht, durch Durchführen der Hydratisierungsreaktion mit einem entaluminierten Katalysatorträger gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22, keine oder nur geringe Mengen Aluminium aus dem Katalysatorträger ausgewaschen werden.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein entaluminiertes Katalysatorträger, auf Basis von im wesentlichen aluminiumhaltigen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%. Bevorzugte Ausführungsformen des Katalysators bzw. des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 10 beschrieben.

15

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers, der im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate mit Montmorillonit-Struktur umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß man

20

den Katalysatorträger

- mit Phosphorsäure tränkt,
- hydrothermal bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub> behandelt,
- nachfolgend mit saurer, basischer oder neutraler Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C wäscht und
- anschließend mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachwäscht.

25

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Hydratierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten Katalysatorträger gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22 besteht.

30

Unter Hydratisierung bzw. Hydratisierungsreaktionen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Reaktion von Wasser mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff- Doppelbindung verstanden.



Unter Entaluminierung bzw. entaluminierten Katalysatorträgern wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Verringerung des Aluminiumgehalts bzw. ein Katalysatorträger mit einem verringerten Aluminiumgehalt verstanden.

5

Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein auf Basis von kalzinierten und nachbehandelten Schichtsilikaten basierender Katalysatorträger hergestellt werden, der einen deutlich geringeren Gehalt an Aluminium aufweist als ein nicht erfindungsgemäß behandelter Katalysatorträger. Trotz des geringeren Aluminiumgehalts 10 behält der Katalysator seine Langzeitstabilität. Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen mit Wasser wird der Anteil an während der Hydratisierungsreaktion ausgewaschenem Aluminium deutlich verringert. Dadurch entstehen während der 15 Hydratisierungsreaktion weniger schwer lösliche Aluminiumverbindungen, die bei herkömmlichen Verfahren die Standzeiten nachgeschalteter Apparaturen, wie z.B. Wärmetauscher, verringern, indem sie Leitungen oder Wärmetauscherflächen zusetzen.

Der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%, enthält im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate. Besonders 20 bevorzugt hat der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger einen Aluminiumgehalt kleiner 0,03 Gew.-%. Die aluminiumhaltigen Schichtsilikate sind vorzugsweise Smektite und weisen vorzugsweise Montmorillonit-Struktur auf. Schichtsilikate, welche im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate mit Montmorillonit-Struktur aufweisen, sind z.B. die Bentonite. Neben den 25 Montmorilloniten können die Bentonite als weitere Bestandteile z.B. Glimmer, Illit, Cristobalit und Zeolithe enthalten.

Ausgangsstoff für die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers sind handelsübliche Katalysatorträger z.B. auf Basis von kalzinierten und nachbehandelten 30 Schichtsilikaten.



Der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,03 Gew.-%, auf Basis von im wesentlichen aluminiumreichen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, kann durch Tränken des 5 Katalysatorträgers mit Phosphorsäure, vorzugsweise einer 10 bis 90 Gew.-%igen Phosphorsäure, besonders bevorzugt einer 50 bis 60 Gew.-%igen Phosphorsäure, so daß der Katalysatorträger 5 bis 60 %, vorzugsweise 30 bis 40 % Phosphorsäure enthält, darauffolgendes hydrothermales Behandeln bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 220 bis 260°C und einem 10 Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, vorzugsweise bei einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub>, nachfolgender Wäsche mit saurer, basischer oder neutraler, vorzugsweise saurer oder neutraler Lösung, besonders bevorzugt mit Wasser, Salzsäure oder Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte 15 Salzsäure enthält, bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 70 bis 90 °C und anschließendes Nachwaschen des Katalysatorträgers bis zur Neutralität des Waschwassers erhalten werden.

Eine beispielhafte Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers wird im folgenden beschrieben, ohne daß 20 das erfindungsgemäße Verfahren auf diese beschränkt ist.

Zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers, der im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate umfaßt, können handelsübliche, Schichtsilikate, wie z.B. Montmorillonite oder Bentonite, enthaltende Katalysatorträger verwendet werden. Die 25 Katalysatorträger haben vorzugsweise die Form von sphärischen Körpern, wie z.B. Kugeln, Linsen, Quadern, Zylindern oder auch unregelmäßige Formen, besonders bevorzugt haben sie die Form von Kugeln. Die sphärischen Körper weisen vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt einen von 4 bis 6 mm, auf.



Zur Verringerung des Aluminiumgehaltes im Katalysatorträger wird der Katalysatorträger in Säure getränkt, hydrothermal behandelt, anschließend gewaschen und schließlich nachgewaschen.

5

Der Katalysatorträger wird zum Erzielen des erfindungsgemäßen Effekts in Säure, vorzugsweise Phosphorsäure getränkt. Es wird eine 10 bis 90 Gew.-%ige Phosphorsäure, vorzugsweise eine 50 bis 60 Gew.-%ige Phosphorsäure verwendet. Nach dem Tränken sollte der Katalysatorträger einen Gehalt an Phosphorsäure von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, aufweisen. Der Katalysatorträger wird anschließend hydrothermal behandelt.

10

Bei den hydrothermalen Bedingungen wandeln sich Schichtsilikatmaterialien, wie z.B. Montmorillonit in cristobalitähnliche Strukturen um. Einhergehend verschwinden die 15 ursprünglich vorhandenen Mikroporen. Diese morphologischen Strukturveränderungen zeigen sich deutlich in der BET-Oberfläche, dem Porenvolumen und der Porenradienverteilung. Unter den hydrothermalen Reaktionsbedingungen gelangt man zu sogenannten „offenen“ Porenstrukturen.

15

20 Die hydrothermale Behandlung des schichtsilikathaltigen Katalysatorträgers kann bei Temperaturen zwischen 160 und 300 °C und einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 4 und 80 bar<sub>absolut</sub>, bevorzugt zwischen 220 und 260 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub>, erfolgen.

25

Nach der hydrothermalen Behandlung wird der Katalysatorträger mit einer basischen, sauren oder neutralen Lösung, vorzugsweise mit einer sauren oder neutralen Lösung, besonders bevorzugt mit Salzsäure, mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält oder mit einer neutralen wäßrigen Lösung, gewaschen. Das Waschen des Katalysatorträgers wird bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 30 70 bis 90 °C, durchgeführt.



Nach dem Waschen kann der Katalysatorträger mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachgewaschen werden. Die Katalysatorträger weisen ein Gesamtporenvolumen von 0,2 bis 0,9 ml/g, besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 0,7 ml/g, auf. Die Druckfestigkeit der Katalysatorträger sollte zumindest 10 N/mm, vorzugsweise zumindest 20 N/mm betragen.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die hydrothermale Behandlung des mit Säure getränkten Katalysatorträgers, der 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, Phosphorsäure enthält, durch Einsatz als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen. Zum Tränken des Katalysatorträgers wird vorzugsweise eine 10 bis 90 Gew.-%ige, besonders bevorzugt eine 50 bis 60 Gew.-%ige, Phosphorsäure verwendet.

Bei dieser Hydratisierungsreaktion wird in einem mit dem Katalysator gefüllten Reaktor, vorzugsweise einem Rohrreaktor, Olefin und Wasser einem Molverhältnis von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise von 0,15 und 0,5 zur Reaktion gebracht. Das eingesetzte Olefin und das eingesetzte Wasser werden gasförmig oder flüssig, vorzugsweise gasförmig, in den Reaktor gefahren. Zum Verdampfen des Wassers bzw. zum Heizen beider Edukte auf Reaktionstemperatur kann es vorteilhaft sein, beide Edukte über eine Verdampfer- und/oder Thermostatisierungsstrecke, die elektrisch oder mittels Wärmeträger auf Reaktionstemperatur beheizt sind, in den Reaktor zu führen. Die Gas-Hourly-Space-Velocity (GHSV) sollte zwischen 10 und 100 l<sub>g</sub>/min/l<sub>Kat</sub> betragen. Die Hydratisierungsreaktion wird bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C und einem Druck von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub>, ausgeführt. Die Hydratisierung von Ethen zu Ethanol wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 220 bis 260 °C und einem Druck von 60 bis 80 bar<sub>absolut</sub> durchgeführt.



Der Reaktorausgang kann vorzugsweise mit einem Kühler verbunden sein, der einen Großteil der unterkritischen Komponenten auskondensiert und diese weiteren Aufarbeitungsschritten, z.B. einer destillativen Trennung, zugänglich macht.

5

Zur Kontrolle der Aktivität und Selektivität des mit Säure getränkten Katalysatorträgers kann es vorteilhaft sein, den Austrittsstrom aus dem Reaktor zu analysieren. Die Analyse kann z.B. gaschromatographisch erfolgen.

10 Zur Verlängerung der Standzeit des Katalysators kann es vorteilhaft sein kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich die Säure mit der Katalysatorträger getränkten wurde, in den Reaktor nachzudosieren. Das Einbringen der Säure in den Reaktor kann z.B. durch Eindüsen erfolgen. Die Menge der Säure, die in den Reaktor eingebracht wird, kann von dem Analyseergebnis des Austrittsstroms abhängig gemacht werden. Die Analyse des Austrittstroms und die Bestimmung der daraus resultierenden Säuremenge, die zugegeben wird, kann automatisch erfolgen.

15

20 Nach der hydrothermalen Behandlung des Katalysatorträgers, durch Einsatz als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion, wird die Restsäure, mit welcher der Katalysatorträger getränkten wurde, durch Waschen mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers entfernt.

25 Nach dem Entfernen der Restsäure wird der Katalysatorträger mit einer basischen, sauren oder neutralen Lösung, vorzugsweise mit einer sauren oder neutralen Lösung, besonders bevorzugt mit Salzsäure, mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält oder mit einer neutralen wäßrigen Lösung, gewaschen. Der Katalysatorträger kann bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C gewaschen werden.

30 Nach dem Waschen kann der Katalysatorträger mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachgewaschen werden.



Bei Katalysatorträgern die durch Verwendung als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion hydrothermal behandelt wurden kann es vorteilhaft sein, nach dem Verringern des Aluminiumgehaltes im Katalysatorträger, den Katalysatorträger durch Abbrennen eventuell anhaftender kohlenstoffhaltiger Verbindungen bei 300 bis 1 000 °C, vorzugsweise bei 450 bis 500 °C, zu reinigen.

Bei beiden Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man einen behandelten Katalysatorträger mit einem verringerten Gehalt an Aluminium. Die behandelten Katalysatorträger haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 10 mm, bevorzugt einen von 4 bis 6 mm. Das Gesamtporenvolumen beträgt von 0,27 bis 0,9 ml/g, vorzugsweise von 0,6 bis 0,7 ml/g. Die Druckfestigkeit nach der Behandlung des Katalysatorträgers beträgt zumindest 10 N/mm, vorzugsweise zumindest 20 N/mm. Der Aluminiumgehalt der behandelten Katalysatorträger ist kleiner 0,3 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,03 Gew.-%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt können zur Herstellung von Katalysatoren verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt können erfindungsgemäß zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten, erfindungsgemäß behandelten Katalysatorträger besteht, eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird der Katalysatorträger mit einer Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, getränkt. Der Phosphorsäuregehalt des getränkten Katalysatorträgers sollte zum Erreichen einer maximalen Katalysatoraktivität zwischen 5 bis 60 Gew.-% liegen, bevorzugt zwischen 30 bis 40 Gew.-%. Zum Tränken des Katalysatorträgers wird eine wäßrige Phosphorsäurelösung mit einem Phosphorsäuregehalt von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-% eingesetzt. Der so hergestellte



saure Katalysator wird in einen Reaktor, vorzugsweise einen Rohrreaktor, gefüllt. Der Reaktor wird isotherm oder nicht isotherm, vorzugsweise isotherm, betrieben und kann elektrisch oder mittels Wärmeträgern beheizt werden.

5

Der Reaktor wird kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich mit den Edukten Wasser und C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefin beschickt. Das Verhältnis von Wasser zu Olefin mit welchem die Edukte in den Reaktor gefahren werden wird auf ein Molverhältnis von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise von 0,15 bis 0,5, eingestellt. Das Einstellen des Molverhältnisses kann z.B. mit Hilfe von Massendurchflußreglern geschehen. Beide Edukte können flüssig oder gasförmig, vorzugsweise gasförmig, in den Reaktor gefahren werden. Zum Verdampfen des Wassers bzw. zum Heizen beider Edukte auf Reaktionstemperatur kann es vorteilhaft sein, beide Edukte über eine Verdampfer- und/oder Thermostatisierstrecke, die elektrisch oder mittels Wärmeträgern auf Reaktionstemperatur beheizt sind, in den Reaktor zu führen. Die Temperatur im Reaktor und die Temperatur, mit welcher die Edukte in den Reaktor strömen, beträgt 160 bis 300 °C. Bei der Hydratierung von Ethen zu Ethanol beträgt die Temperatur im Reaktor und die Temperatur, mit welcher die Edukte in den Reaktor strömen, vorzugsweise 220 bis 260 °C. Der Druck im Reaktor wird im Bereich von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub>, vorzugsweise von 60 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, eingestellt.

10

Der Rektorausgang ist vorzugsweise mit einem Kühler verbunden, der einen Großteil der unterkritischen Komponenten auskondensiert und diese weiteren Aufarbeitungsschritten zuführt.

25

Zur Kontrolle der Aktivität und Selektivität des mit Säure getränkten Katalysatorträgers kann es vorteilhaft sein, den Austrittsstrom aus dem Reaktor zu analysieren. Die Analyse kann z.B. gaschromatographisch erfolgen.

30

Zur Verlängerung der Standzeit des Katalysators kann es vorteilhaft sein kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, die Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, mit welcher der Katalysatorträger getränkt wurde, in



den Reaktor einzubringen. Das Einbringen der Säure in den Reaktor kann z.B. durch Eindüsen erfolgen. Die Menge der Säure, die in den Reaktor eingebracht wird, kann von dem Analyseergebnis des Austrittsstroms abhängig gemacht werden. Die Analyse des 5 Austrittstroms und die Bestimmung der daraus resultierenden Säuremenge die zugegeben wird kann automatisch erfolgen.

In Figur 1 und 2 sind Abreaktionsgeschwindigkeiten für Ethen sowie Bildungsgeschwindigkeiten für Ethanol bei Verwendung unterschiedlich behandelter 10 Katalysatorträger in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit dargestellt, ohne daß das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Ergebnisse beschränkt ist.

Figur 1

15 In Fig. 1 ist die Abreaktionsgeschwindigkeit von Ethen bei einer Hydratisierungsreaktion in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit dargestellt. Es sind die Meßwerte von vier Versuchen abgebildet. Die mit Kreisen gekennzeichneten Meßwerte geben die Abreaktionsgeschwindigkeit von Ethen in Bezug auf die Laufzeit wieder, wenn ein Neukatalysatorträger mit dem ursprünglichen Gehalt an Aluminium verwendet wird. Die 20 als Vierecke dargestellten Meßpunkte der Abreaktionsgeschwindigkeit resultieren aus drei Versuchsreihen, die unter Verwendung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt durchgeführt wurden.

Figur 2

25 In Fig. 2 ist die Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol bei einer Hydratisierungsreaktion in Abhängigkeit von der Laufzeit der Versuche dargestellt. Es sind die Meßwerte von vier Versuchen abgebildet. Die mit Kreisen gekennzeichneten Meßwerte geben die Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol in Bezug auf die Laufzeit wieder, wenn ein Neukatalysatorträger mit dem ursprünglichen Gehalt an Aluminium verwendet wird. Die 30 als Vierecke dargestellten



Meßpunkte der Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol resultieren aus drei Versuchsreihen, die unter Verwendung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt durchgeführt wurden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

**Beispiel 1: Ethanolsynthese mit einem unbehandelten Katalysatorträger**

10

Der Versuch erfolgte in einer Pilotanlage, die als Kernstück einen isotherm betriebenen Rohrreaktor von 1 000 mm Länge und 48 mm Durchmesser besitzt.

15

Die Edukte Wasser und Ethen werden über eine Verdampfer- bzw. Thermostatisierstrecke, die elektrisch auf Reaktionstemperatur beheizt ist, dem Reaktor zugeführt. Das Wasser wird über eine Pumpe flüssig zudosiert, während das Ethen aus 130-bar Stahlflaschen entnommen wird. Der Zustrom eines 0,3:1 Gemisches aus Ethen und Wasser (Molbasis) wird über Massendurchflußregler eingestellt.

20

Der Reaktorausgang ist mit einem Kühler verbunden, um den Großteil der unterkritischen Komponenten - im wesentlichen Ethanol, Wasser und Diethylether - auszukondensieren; der Rest gelangt ins Abgas, dessen Volumenstrom mit einer Gasuhr bestimmbar ist. Ein Teil des Abgases wird über einen Bypass-Strom einem Gaschromatographen zugeführt. Der Flüssigaustrag wird ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

25

Die Synthese von Ethanol wurde im vorliegenden Beispiel bei 240 °C und 70 bar<sub>abs.</sub> vermesssen. Die Standardtestbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Katalysator wurde ein unbehandelter Neukatalysatorträger, KA- 1 der Südchemie AG, eingesetzt. Die Trägerkenndaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die

30



erzielten Umsatz- und Selektivitätswerte zu Versuchsbeginn sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten.

5 Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes des Katalysatorträgers wurde dieser vor der Durchführung des Versuches mit einem Atomemissionsspektrometer analysiert, um den Gehalt an Aluminium zu bestimmen. Als Atomemissionsspektrometer wurde ein induktivgekoppeltes Plasmaatomemissionsspektrometer (ICP-AES) JY 38+ der Firma ISA Jobin Y von verwendet. Die Ergebnisse der Analyse werden in Tabelle 2  
10 wiedergegeben.

Beispiel 2: Ethanolsynthese mit einem unbehandelten Altträger

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt. Es wurde diesmal ein  
15 schon einmal für die Katalyse einer Hydratisierungssreaktion benutzter unbehandelter Katalysatorträger (Altträger) als Katalysatorträger verwendet. Wiederum gelten die in Tabelle 1 angegebenen Standard-Testbedingungen. Die Ergebnisse des Versuches sowie die Kenndaten des Katalysatorträgers sind ebenfalls wieder in Tabelle 2 wiedergegeben.

20 Wie den Werten aus Tabelle 2 entnommen werden kann, verringert sich die spezifische Oberfläche des getränkten Katalysatorträgers nach einmaligen Gebrauch als Katalysator. Ebenfalls wird durch die einmalige Verwendung als Katalysator der Aluminiumgehalt auf ca.  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Gehalts an Aluminium reduziert. Die restlichen  $\frac{3}{4}$  des ursprünglichen Gehalts an Aluminium des unbehandelten Neuträgers sind während der  
25 Hydratisierungsreaktion aus dem Katalysatorträger herausgewaschen worden. Dieses Aluminium bildet die schwerlöslichen Rückstände, die sich bei anschließenden Aufarbeitungsschritten als hinderlich erwiesen haben.



**Beispiel 3: Ethanolsynthese mit behandeltem Altträger**

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt. Als Katalysatorträger kam ein schon benutzter Altträger zum Einsatz, dessen Gehalt an Aluminium durch Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verringert wurde. Wiederum gelten die in Tabelle 1 angegebenen Standard-Testbedingungen. Die Ergebnisse des Versuches sowie die Kenndaten des Katalysatorträgers sind ebenfalls wieder in Tabelle 2 wiedergegeben.

10

Das Desaktivierungsverhalten eines Katalysatorträgers ohne verringertem Aluminiumgehalt und eines mit verringertem Aluminiumgehalt ist in der Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt.

15

Wie aus Tabelle 2 deutlich wird, ist durch Behandlung des Altträgers mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens der Aluminiumgehalt des Katalysatorträgers auf unter 0,03 Gew.-% reduziert worden. Dieser Wert stellt die Nachweisgrenze des benutzten Atomemissionsspektrometers dar. Die Druckfestigkeit des behandelten Altträgers ist mit 30 N/mm immer noch ausreichend, um eine gute Langzeitstabilität des Katalysatorträgers zu garantieren.

20

Trotz Behandlung des Katalysatorträgers und Reduzierung des Aluminiumgehaltes auf unter 0,03 Gew.-% ist der Etylenumsatz und die Ausbeute an Ethanol im Vergleich zum unbehandelten und unbenutzten Katalysatorträger (Neuträger) bzw. zum unbehandelten Altträger gleich gut geblieben, im vorliegenden Versuch sogar leicht verbessert worden.

Wie den Figuren 1 und 2 entnommen werden kann, hat die Verringerung des Aluminiumgehaltes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren keinen Einfluß auf die Abreaktionsgeschwindigkeit des Ethens und die Bildungsgeschwindigkeit des Ethans.

30



Tabelle 1

Standard-Testbedingungen	
Prozeßparameter	Wert des Prozeßparameters
Gesamtdruck bei der Reaktion	70 bar <sub>abs</sub>
Reakortemperatur (isotherm)	240 °C
GHSV	21,3 l <sub>N</sub> /min/l <sub>Kat</sub>
Wasser-zu-Ethylen-Verhältnis	1,0 : 0,3 mol : mol
Trägermaterial	KA-1 (Südchemie)

Tabelle 2

Eigenschaft (getränkter Träger)	Neuträger	unbehandelten Altträger	behandelter Altträger
Druckfestigkeit	20 N/mm	40 N/mm	30 N/mm
spez. Oberfläche (BET)	20 m <sup>2</sup> /g	4 m <sup>2</sup> /g	3 m <sup>2</sup> /g
Porenvolumen <sub>gesamt</sub>	0,7 ml/g	0,4 ml/g	0,4 ml/g
Al-Gehalt	1,3 Gew.-%	0,31 Gew.-%	<0,03 Gew.-%
Si-Gehalt	25 Gew.-%	25 Gew.-%	24 Gew.-%
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Gehalt	35 Gew.-%	36 Gew.-%	35 Gew.-%
Ethylenumsatz zu Versuchs- beginn	5 %	5%	6%
Raum-Zeit-Ausbeute (Ethanol) zu Versuchsbeginn	77,4 g/l <sub>Kat</sub> /h	76,4 g/l <sub>Kat</sub> /h	79,8 g/l <sub>Kat</sub> /h



**Patentansprüche**

1. Katalysator / Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,3 Gew.-% herstellbar aus im wesentlichen Schichtsilikaten, die Aluminium enthalten, durch Entaluminieren.  
5
2. Katalysator / Katalysatorträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Aluminiumgehalt von kleiner 0,03 Gew.-% aufweist.  
10
3. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Schichtsilikate Smektite sind und/oder vorzugsweise Montmorillonit-Struktur aufweisen.  
15
4. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger ein Gesamtporenvolumen von 0,2 bis 0,9 ml/g aufweist.  
20
5. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger ein Gesamtporenvolumen von 0,6 bis 0,7 ml/g aufweist.  
25
6. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger die Form eines sphärischen Körpers aufweist.  
30
7. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger die Form einer Kugel aufweist.  
35
8. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Durchmesser von 1 bis 10 mm aufweist.  
35
9. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Durchmesser von 4 bis 6 mm aufweist.



10. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger eine Druckfestigkeit von zumindest 10 N/mm aufweist.

5

11. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger eine Druckfestigkeit von zumindest 20 N/mm aufweist.

10

12. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysators / Katalysatorträgers herstellbar ist aus Schichtsilikaten, die Aluminium enthalten, unter Anwendung folgende Schritte:

15

- Tränken mit einer Säure,
- hydrothermale Behandlung,
- Waschen mit saurer, basischer oder neutraler Lösung
- sowie ggf. Nachwaschen mit Wasser.

20

13. Katalysator / Katalysatorträger gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Tränkens mit einer Säure, das Tränken mit einer Mineralsäure insbesondere mit Phosphorsäure umfaßt.

25

14. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 160 bis 300°C und / oder bei einem Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, erfolgt.

30

15. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 220 bis 260°C und / oder einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub> erfolgt.

35

16. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung ganz oder teilweise während des Einsatzes des Katalysators / Katalysatorträgers in einer Hydratisierungsreaktion erfolgt.



17. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens bei einer Temperatur von 20 bis 100°C erfolgt.

5

18. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens bei einer Temperatur von 70 bis 90°C erfolgt.

10

19. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens mit Wasser, mit Salzsäure oder mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält, erfolgt.

15

20. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Nachwaschens bis zur Neutralität des Waschwassers erfolgt.

20

21. Verfahren zur Herstellung eines Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 durch ein Verfahren umfassend die Schritte gemäß den Ansprüchen 12 bis 20.

25

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger vor der Anwendung der Schritte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20 durch Abbrennen bei 300 bis 1000°C von anhaftenden organischen kohlenstoffhaltigen Verbindungen gereinigt wird.

30

23. Verfahren zur Hydratisierung von Olefinen, vorzugsweise von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen, mit Wasser in Gegenwart zumindest eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüchen 1 bis 20 besteht.



24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydratisierungsreaktion

- in einem Reaktor durchführt,
- ein Molverhältnis von Olefin zu Wasser im Reaktor von 0,1 bis 0,8 einstellt,
- die Gas-Hourly-Space-Velocity von 10 bis 100 l<sub>n</sub>/min/l<sub>Kat</sub> beträgt,
- der Katalysator 5 bis 60 Gew.-% Säure enthält und
- die Hydratisierungsreaktion der Olefine bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C sowie bei einem Druck von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub> durchgeführt wird.

5

10 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure, mit welcher der Katalysator / Katalysatorträger getränkt wird, eine 10 bis 90 Gew.-%ige Phosphorsäure ist.

15 26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure, mit welcher der Katalysator / Katalysatorträger getränkt wird, eine 50 bis 60 Gew.-%ige Phosphorsäure ist.

20 27. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 5 bis 60 Gew.-% einer Säure, berechnet als reine Säure, insbesondere einer Mineralsäure wie Phosphorsäure enthält.

25 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydratisierungsreaktion für die Herstellung von Ethanol aus Ethen bei Temperaturen von 220 bis 260°C und bei einem Druck von 60 bis 80 bar durchgeführt wird.

30 29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Olefin und das eingesetzte Wasser gasförmig in den Reaktor eingebracht werden.



30. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß während der Hydratisierungsreaktion Säure in den Reaktor eingebracht wird.

5 31. Verfahren gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure Phosphorsäure verwendet wird.

32. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in den Reaktor kontinuierlich eingedüst wird.

10 33. Katalysator zur Hydratisierung von Olefinen zu Alkoholen herstellbar durch in Kontaktbringen des Katalysators / Katalysatorträgers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 bzw. des gemäß einem der Ansprüche 21 bis 22 hergestellten Katalysators / Katalysatorträgers mit einer Mineralsäure, insbesondere Phosphorsäure.

15 34. Katalysator zur Hydratisierung von Olefinen zu Alkoholen gemäß Anspruch 33 enthaltend 5 bis 60 Gew.-% Säure, berechnet als reine Säure.

20 35. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß dieser zumindest teilweise cristobalitähnliche Strukturen aufweist.



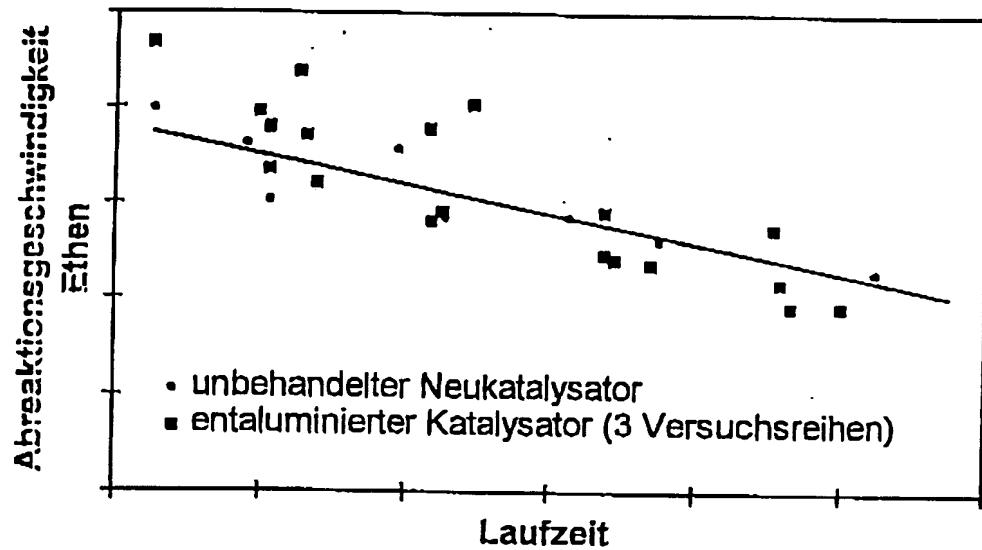


Fig. 1

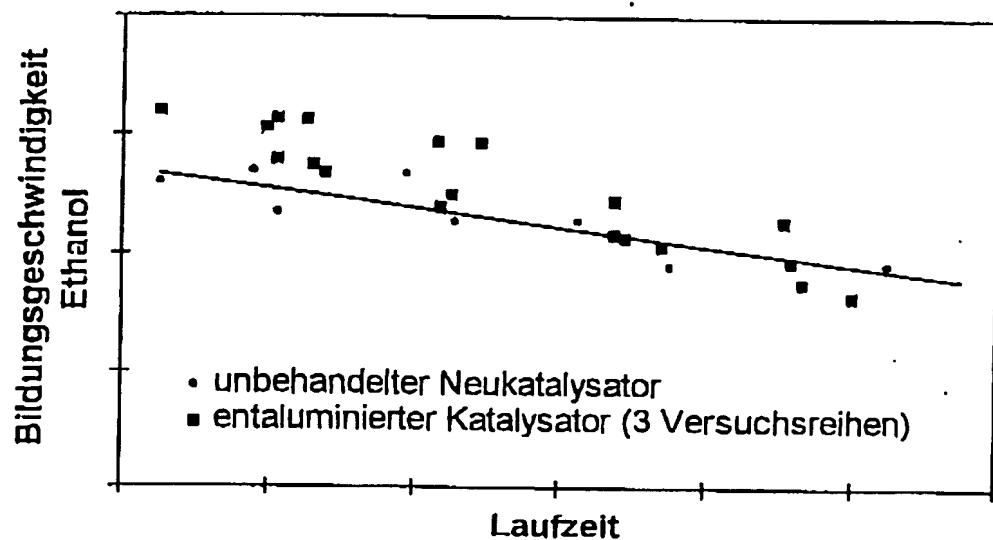
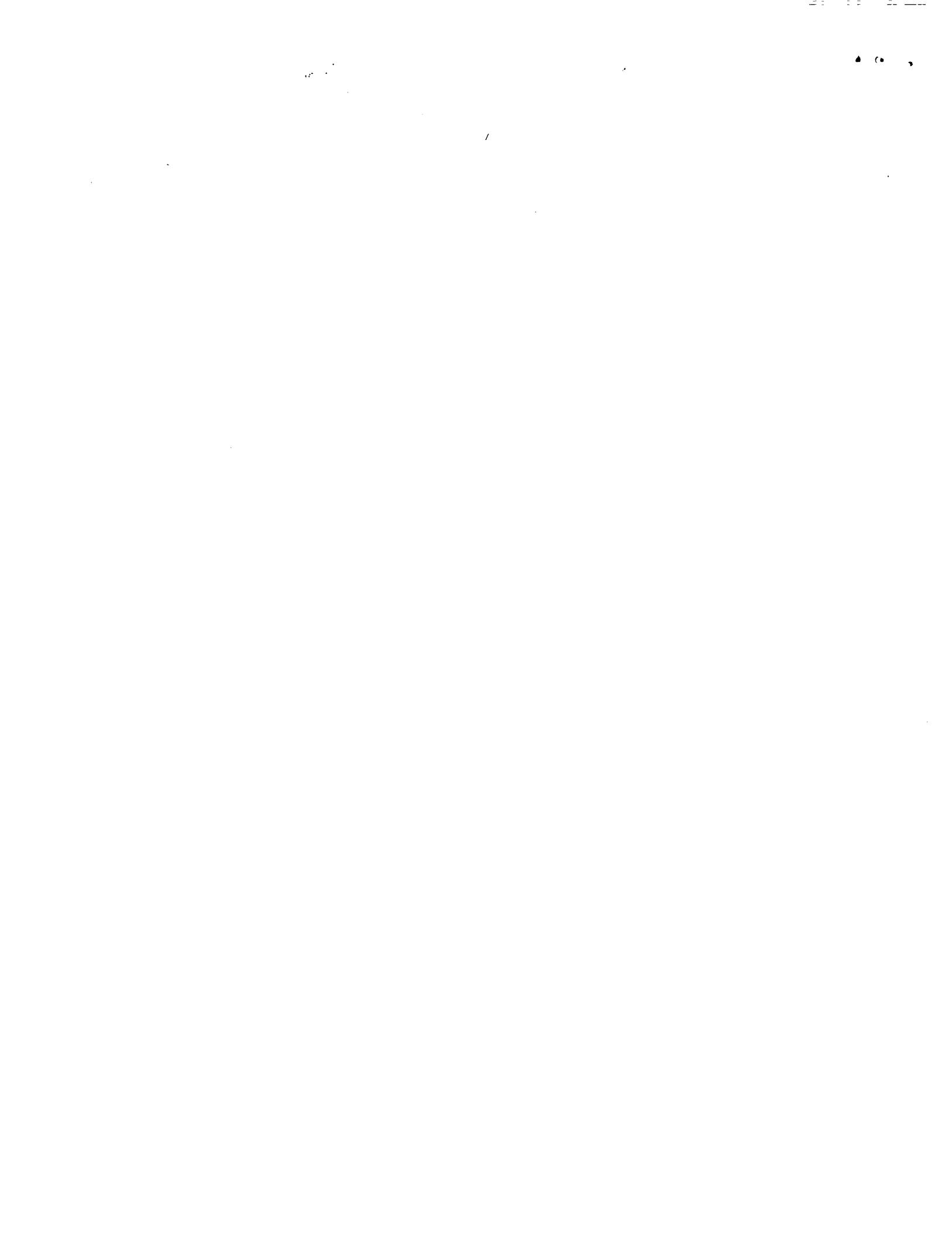


Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01898

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16 September 1992 (1992-09-16) -----	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28 September 1988 (1988-09-28) -----	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7 February 1973 (1973-02-07) -----	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7 November 1963 (1963-11-07) cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 October 1999

Date of mailing of the International search report

29/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01898

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0503229	A 16-09-1992	DE 4107973 A		17-09-1992
		CA 2062658 A		14-09-1992
		DE 59202579 D		27-07-1995
		JP 6039287 A		15-02-1994
		US 5208195 A		04-05-1993
EP 0283649	A 28-09-1988	DE 3709401 A		29-09-1988
		JP 63252546 A		19-10-1988
		US 4808559 A		28-02-1989
GB 1306141	A 07-02-1973	BE 748213 A		31-08-1970
		DE 2065569 A		02-05-1974
		DE 2015536 A		05-11-1970
		FI 53209 B		30-11-1977
		FI 53210 B		30-11-1977
		FR 2042126 A		05-02-1971
		JP 53037315 B		07-10-1978
		NL 7003037 A		05-10-1970
DE 1156772	B	FR 1315577 A		22-04-1963
		GB 981237 A		20-01-1965
		NL 137433 C		10-09-1964
		NL 273849 A		



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir Nationales Aktenzeichen  
PCT/DE 99/01898

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. September 1992 (1992-09-16)	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28. September 1988 (1988-09-28)	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7. Februar 1973 (1973-02-07)	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7. November 1963 (1963-11-07) in der Anmeldung erwähnt	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. Oktober 1999

29/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01898

A. Klassifizierung des Anmelungsgegenstandes  
IPK 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. September 1992 (1992-09-16) ----	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28. September 1988 (1988-09-28) ----	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7. Februar 1973 (1973-02-07) ----	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7. November 1963 (1963-11-07) in der Anmeldung erwähnt -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. Oktober 1999

29/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 MV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M



## INTERNATIONALER

## CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01898

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0503229 A	16-09-1992	DE	4107973 A	17-09-1992
		CA	2062658 A	14-09-1992
		DE	59202579 D	27-07-1995
		JP	6039287 A	15-02-1994
		US	5208195 A	04-05-1993
EP 0283649 A	28-09-1988	DE	3709401 A	29-09-1988
		JP	63252546 A	19-10-1988
		US	4808559 A	28-02-1989
GB 1306141 A	07-02-1973	BE	748213 A	31-08-1970
		DE	2065569 A	02-05-1974
		DE	2015536 A	05-11-1970
		FI	53209 B	30-11-1977
		FI	53210 B	30-11-1977
		FR	2042126 A	05-02-1971
		JP	53037315 B	07-10-1978
		NL	7003037 A	05-10-1970
DE 1156772 B		FR	1315577 A	22-04-1963
		GB	981237 A	20-01-1965
		NL	137433 C	10-09-1964
		NL	273849 A	



09/10/054  
000

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Januar 2000 (13.01.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/01480 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 21/16, (74) Anwalt: SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).

37/10, C07C 29/04, B01J 37/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01898 (81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1999 (01.07.1999)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 198 29 747.5 3. Juli 1998 (03.07.1998) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseeing 40, D-22297 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAKUTH, Michael [DE/DE]; Lipper Weg 193, D-45772 Marl (DE). LOHRENGEL, Gregor [DE/DE]; Naheweg 3, D-46286 Dorsten (DE). MASCHMEYER, Dietrich [DE/DE]; Wickingstrasse 5 a, D-45657 Recklinghausen (DE). STOCHNIOL, Guido [DE/DE]; Langehegge 174, D-45770 Marl (DE).

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 4. Januar 2001

(15) Informationen zur Berichtigung:  
siehe PCT Gazette Nr. 01/2001 vom 4. Januar 2001, Section II

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEALUMINIZED CATALYST SUPPORT, METHOD FOR PRODUCING SAID CATALYST SUPPORT AND METHOD FOR HYDRATING C<sub>2</sub>- OR C<sub>3</sub>-OLEFINS WITH WATER IN THE PRESENCE OF A CATALYST CONSISTING OF THIS CATALYST SUPPORT IMPREGNATED WITH ACID

(54) Bezeichnung: ENTALUMINIERTER KATALYSATORTRÄGER, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES KATALYSATORTRÄGERS UND VERFAHREN ZUR HYDRATISIERUNG VON C<sub>2</sub>- ODER C<sub>3</sub>-OLEFINEN MIT WASSER IN GEGENWART EINES KATALYSATORS, DER AUS DIESEM MIT SÄURE GETRÄNKTN KATALYSATORTRÄGER BESTEHT

(57) Abstract: The invention relates to a dealuminized catalyst support, to a method for producing a catalyst support with a reduced aluminium content based on naturally occurring sheet silicates, for example montmorillonite, and to a method for hydrating C<sub>2</sub>- or C<sub>3</sub>-olefins using the catalyst support with the reduced aluminium content. The support is impregnated with phosphoric acid for the acid-catalysed hydration reaction. The invention improves on conventional hydration methods since no aluminium can leach out of the support in the presence of the phosphoric acid. As a result, there are no longer any aluminium phosphate blockages to be expected in the apparatus connected downstream of the reaction.

WO 00/01480 A1

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird ein entaluminiert Katalysatorträger, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt auf Basis natürlich vorkommender Schichtsilikate, wie beispielsweise Montmorillonit sowie ein Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen, bei welcher der Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt eingesetzt wird. Für die sauer katalisierte Hydratisierungsreaktion wird der Träger mit Phosphorsäure getränkt. Die erfindungsgemäße Verbesserung gegenüber dem herkömmlichen Hydratisierungsverfahren besteht darin, daß keine Aluminium-Auslaugung des Trägers in Gegenwart der Phosphorsäure mehr stattfinden kann. Somit sind in den der Reaktion nachgeschalteten Apparaten keine Verblockungen durch Aluminiumphosphat mehr zu erwarten.



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

5 Entaluminierter Katalysatorträger, Verfahren zur Herstellung des Katalysatorträgers und Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus diesem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht

10 Beansprucht wird ein entaluminierter Katalysatorträger, ein Verfahren zur Herstellung des Katalysatorträgers und ein Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus diesem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht.

15 Bekannt ist, daß sich lineare oder gering verzweigte Olefine niederer Molekülmasse in der Gasphase bei erhöhten Drücken und Temperaturen mit Wasserdampf zu Alkoholen umsetzen lassen. Von großtechnischer Bedeutung ist dabei die Synthese von Ethanol aus Ethen und Isopropanol aus Propen. Die Herstellung dieser Alkohole erfolgt in Gegenwart saurer Katalysatoren, wobei in der Regel ein mit Phosphorsäure getränktes, alumosilikatisches bzw. silikatisches Material als Katalysatorträger verwendet wird.

20 Das Material des Katalysatorträgers baut sich entweder aus reiner Kieselsäure auf, wie beispielsweise Kieselgel (US 2 579 601), oder besteht aus Kieselsäure mit variierenden Tonerdegehalten (US 3 311 568) bzw. aus reinen, beispielsweise montmorillonithaltigen Schichtsilikaten (DE 29 08 491).

25 Neben diesen phosphorsäurehaltigen Katalysatorträgern werden auch zeolithische Materialien (EP 0 323 269 B1) oder andere saure Katalysatoren, wie z.B. Zirkonphosphate (GB 005 534), verwendet.

30 Bei den Trägern, die ausschließlich auf Kieselsäure in Form von Kieselgelen basieren, ist die mechanische Festigkeit über eine längere Standzeit bisher problematisch. Aluminiumhaltige Katalysatorträger oder solche, die nur auf Tonerden basieren, zeigen zwar eine deutlich höhere Langzeitstabilität, besitzen aber den erheblichen

Nachteil, daß während der Hydratisierungsreaktion Aluminium durch die Einwirkung der Phosphorsäure aus dem Katalysatorträger herausgelöst wird. Das Aluminium findet sich als schwerlösliche Ablagerung in Form von Aluminiumphosphaten in den 5 nachgeschalteten Apparaten wieder. Diese werden hierdurch allmählich verblockt.

In DE 1 156 772 wird ein Verfahren vorgestellt, den Aluminiumgehalt der Schichtsilikate durch die Einwirkung von Salzsäure zu senken. Jedoch weist das Trägermaterial selbst bei intensiver Salzsäurewäsche noch einen Restaluminiumgehalt von etwa 1 bis 2 10 Gew.-% auf.

In EP 0 578 441 B1 wird mit einem pelletisierten Silikatträger auf Aerosilbasis (Degussa), der kein Aluminium enthält, eine gewisse Langzeitstabilität erreicht. Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aerosil ist das relativ teure 15 Siliziumtetrachlorid. Da es sich bei Materialien auf Basis von Schichtsilikaten, wie beispielsweise dem Montmorillonit, um ein Naturprodukt handelt, das in entsprechenden Lagerstätten abgebaut werden kann, besitzen diese gegenüber pelletisierten Silikatträgern einen deutlichen Vorteil in der Wirtschaftlichkeit des Hydratisierungsprozesses.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches 20 Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten Katalysatorträger besteht, zu finden, bei welchem der Katalysatorträger eine möglichst hohe Langzeitstabilität besitzt und gleichzeitig der Austrag an Aluminium während der Hydratisierungsreaktion möglichst 25 gering ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein entaluminiert Katalysatorträger, auf Basis von im wesentlichen aluminiumhaltigen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-% eine hohe Langzeitstabilität 30 aufweist, und daß bei einem Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten

Katalysatorträger besteht, durch Durchführen der Hydratisierungsreaktion mit einem entaluminierten Katalysatorträger gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22, keine oder nur geringe Mengen Aluminium aus dem Katalysatorträger ausgewaschen werden.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein entaluminiertes Katalysatorträger, auf Basis von im wesentlichen aluminiumhaltigen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%. Bevorzugte Ausführungsformen des Katalysators bzw. des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 10 beschrieben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers, der im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate mit Montmorillonit-Struktur umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß man 15 den Katalysatorträger

- mit Phosphorsäure tränkt,
- hydrothermal bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub> behandelt,
- nachfolgend mit saurer, basischer oder neutraler Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C wäscht und
- anschließend mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachwäscht.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Hydratierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem 25 mit Säure getränkten Katalysatorträger gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 22 besteht.

Unter Hydratisierung bzw. Hydratisierungsreaktionen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Reaktion von Wasser mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff- Doppelbindung 30 verstanden.

Unter Entaluminierung bzw. entaluminierten Katalysatorträgern wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Verringerung des Aluminiumgehalts bzw. ein Katalysatorträger mit einem verringerten Aluminiumgehalt verstanden.

5

Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein auf Basis von kalzinierten und nachbehandelten Schichtsilikaten basierender Katalysatorträger hergestellt werden, der einen deutlich geringeren Gehalt an Aluminium aufweist als ein nicht erfindungsgemäß behandelter Katalysatorträger. Trotz des geringeren Aluminiumgehalts behält der Katalysator seine Langzeitstabilität. Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen mit Wasser wird der Anteil an während der Hydratisierungsreaktion ausgewaschenem Aluminium deutlich verringert. Dadurch entstehen während der Hydratisierungsreaktion weniger schwer lösliche Aluminiumverbindungen, die bei herkömmlichen Verfahren die Standzeiten nachgeschalteter Apparaturen, wie z.B. Wärmetauscher, verringern, indem sie Leitungen oder Wärmetauscherflächen zusetzen.

10

15

20

25

30

Der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%, enthält im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate. Besonders bevorzugt hat der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger einen Aluminiumgehalt kleiner 0,03 Gew.-%. Die aluminiumhaltigen Schichtsilikate sind vorzugsweise Smektite und weisen vorzugsweise Montmorillonit-Struktur auf. Schichtsilikate, welche im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate mit Montmorillonit-Struktur aufweisen, sind z.B. die Bentonite. Neben den Montmorilloniten können die Bentonite als weitere Bestandteile z.B. Glimmer, Illit, Cristobalit und Zeolithe enthalten.

Ausgangsstoff für die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers sind handelsübliche Katalysatorträger z.B. auf Basis von kalzinierten und nachbehandelten Schichtsilikaten.

Der erfindungsgemäße entaluminierte Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt kleiner 0,3 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,03 Gew.-%, auf Basis von im wesentlichen aluminiumreichen Schichtsilikaten mit Montmorillonit-Struktur, kann durch Tränken des Katalysatorträgers mit Phosphorsäure, vorzugsweise einer 10 bis 90 Gew.-%igen Phosphorsäure, besonders bevorzugt einer 50 bis 60 Gew.-%igen Phosphorsäure, so daß der Katalysatorträger 5 bis 60 %, vorzugsweise 30 bis 40 % Phosphorsäure enthält, darauffolgendes hydrothermales Behandeln bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 220 bis 260°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, vorzugsweise bei einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub>, nachfolgender Wäsche mit saurer, basischer oder neutraler, vorzugsweise saurer oder neutraler Lösung, besonders bevorzugt mit Wasser, Salzsäure oder Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält, bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 70 bis 90 °C und anschließendes Nachwaschen des Katalysatorträgers bis zur Neutralität des Waschwassers erhalten werden.

Eine beispielhafte Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers wird im folgenden beschrieben, ohne daß das erfindungsgemäße Verfahren auf diese beschränkt ist.

Zur Verringerung des Aluminiumgehalts eines Katalysatorträgers, der im wesentlichen aluminiumhaltige Schichtsilikate umfaßt, können handelsübliche, Schichtsilikate, wie z.B. Montmorillonite oder Bentonite, enthaltende Katalysatorträger verwendet werden. Die Katalysatorträger haben vorzugsweise die Form von sphärischen Körpern, wie z.B. Kugeln, Linsen, Quadern, Zylindern oder auch unregelmäßige Formen, besonders bevorzugt haben sie die Form von Kugeln. Die sphärischen Körper weisen vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt einen von 4 bis 6 mm, auf.

30

Zur Verringerung des Aluminiumgehaltes im Katalysatorträger wird der Katalysatorträger in Säure getränkt, hydrothermal behandelt, anschließend gewaschen und schließlich nachgewaschen.

5

Der Katalysatorträger wird zum Erzielen des erfindungsgemäßen Effekts in Säure, vorzugsweise Phosphorsäure getränkt. Es wird eine 10 bis 90 Gew.-%ige Phosphorsäure, vorzugsweise eine 50 bis 60 Gew.-%ige Phosphorsäure verwendet. Nach dem Tränken sollte der Katalysatorträger einen Gehalt an Phosphorsäure von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, aufweisen. Der Katalysatorträger wird anschließend hydrothermal behandelt.

Bei den hydrothermalen Bedingungen wandeln sich Schichtsilikatmaterialien, wie z.B. Montmorillonit in cristobalitähnliche Strukturen um. Einhergehend verschwinden die 15 ursprünglich vorhandenen Mikroporen. Diese morphologischen Strukturveränderungen zeigen sich deutlich in der BET-Oberfläche, dem Porenvolumen und der Porenradienverteilung. Unter den hydrothermalen Reaktionsbedingungen gelangt man zu sogenannten „offenen“ Porenstrukturen.

20 Die hydrothermale Behandlung des schichtsilikathaltigen Katalysatorträgers kann bei Temperaturen zwischen 160 und 300 °C und einem Wasserdampfpartialdruck zwischen 4 und 80 bar<sub>absolut</sub>, bevorzugt zwischen 220 und 260 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub>, erfolgen.

25

Nach der hydrothermalen Behandlung wird der Katalysatorträger mit einer basischen, sauren oder neutralen Lösung, vorzugsweise mit einer sauren oder neutralen Lösung, besonders bevorzugt mit Salzsäure, mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält oder mit einer neutralen wäßrigen Lösung, gewaschen. Das Waschen des Katalysatorträgers wird bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise von 30 70 bis 90 °C, durchgeführt.

Nach dem Waschen kann der Katalysatorträger mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachgewaschen werden. Die Katalysatorträger weisen ein Gesamtporenvolumen von 0,2 bis 0,9 ml/g, besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 0,7 ml/g, auf. Die Druckfestigkeit der Katalysatorträger sollte zumindest 10 N/mm, vorzugsweise zumindest 20 N/mm betragen.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die hydrothermale Behandlung des mit Säure getränkten Katalysatorträgers, der 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, Phosphorsäure enthält, durch Einsatz als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen. Zum Tränken des Katalysatorträgers wird vorzugsweise eine 10 bis 90 Gew.-%ige, besonders bevorzugt eine 50 bis 60 Gew.-%ige, Phosphorsäure verwendet.

Bei dieser Hydratisierungsreaktion wird in einem mit dem Katalysator gefüllten Reaktor, vorzugsweise einem Rohrreaktor, Olefin und Wasser einem Molverhältnis von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise von 0,15 und 0,5 zur Reaktion gebracht. Das eingesetzte Olefin und das eingesetzte Wasser werden gasförmig oder flüssig, vorzugsweise gasförmig, in den Reaktor gefahren. Zum Verdampfen des Wassers bzw. zum Heizen beider Edukte auf Reaktionstemperatur kann es vorteilhaft sein, beide Edukte über eine Verdampfer- und/oder Thermostatisierungsstrecke, die elektrisch oder mittels Wärmeträger auf Reaktionstemperatur beheizt sind, in den Reaktor zu führen. Die Gas-Hourly-Space-Velocity (GHSV) sollte zwischen 10 und 100 l<sub>n</sub>/min/l<sub>Kat</sub> betragen. Die Hydratisierungsreaktion wird bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C und einem Druck von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub>, ausgeführt. Die Hydratisierung von Ethen zu Ethanol wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 220 bis 260 °C und einem Druck von 60 bis 80 bar<sub>absolut</sub> durchgeführt.

Der Reaktorausgang kann vorzugsweise mit einem Kühler verbunden sein, der einen Großteil der unerkritischen Komponenten auskondensiert und diese weiteren Aufarbeitungsschritten, z.B. einer destillativen Trennung, zugänglich macht.

5

Zur Kontrolle der Aktivität und Selektivität des mit Säure getränkten Katalysatorträgers kann es vorteilhaft sein, den Austrittsstrom aus dem Reaktor zu analysieren. Die Analyse kann z.B. gaschromatographisch erfolgen.

10 Zur Verlängerung der Standzeit des Katalysators kann es vorteilhaft sein kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich die Säure mit der Katalysatorträger getränkt wurde, in den Reaktor nachzudosieren. Das Einbringen der Säure in den Reaktor kann z.B. durch Eindüsen erfolgen. Die Menge der Säure, die in den Reaktor eingebracht wird, kann von dem Analyseergebnis des Austrittsstroms abhängig gemacht werden. Die Analyse des Austrittstroms und die Bestimmung der daraus resultierenden Säuremenge, die zugegeben wird, kann automatisch erfolgen.

15

20 Nach der hydrothermalen Behandlung des Katalysatorträgers, durch Einsatz als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion, wird die Restsäure, mit welcher der Katalysatorträger getränkt wurde, durch Waschen mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers entfernt.

25 Nach dem Entfernen der Restsäure wird der Katalysatorträger mit einer basischen, sauren oder neutralen Lösung, vorzugsweise mit einer sauren oder neutralen Lösung, besonders bevorzugt mit Salzsäure, mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält oder mit einer neutralen wäßrigen Lösung, gewaschen. Der Katalysatorträger kann bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C gewaschen werden.

30 Nach dem Waschen kann der Katalysatorträger mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers nachgewaschen werden.

Bei Katalysatorträgern die durch Verwendung als Katalysator in einer Hydratisierungsreaktion hydrothermal behandelt wurden kann es vorteilhaft sein, nach dem Verringern des Aluminiumgehaltes im Katalysatorträger, den Katalysatorträger durch Abbrennen eventuell anhaftender kohlenstoffhaltiger Verbindungen bei 300 bis 1000 °C, vorzugsweise bei 450 bis 500 °C, zu reinigen.

Bei beiden Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man einen behandelten Katalysatorträger mit einem verringerten Gehalt an Aluminium. Die behandelten Katalysatorträger haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 10 mm, bevorzugt einen von 4 bis 6 mm. Das Gesamtporenvolumen beträgt von 0,27 bis 0,9 ml/g, vorzugsweise von 0,6 bis 0,7 ml/g. Die Druckfestigkeit nach der Behandlung des Katalysatorträgers beträgt zumindest 10 N/mm, vorzugsweise zumindest 20 N/mm. Der Aluminiumgehalt der behandelten Katalysatorträger ist kleiner 0,3 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,03 Gew.-%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt können zur Herstellung von Katalysatoren verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatorträger mit verringertem Aluminiumgehalt können erfindungsgemäß zur Hydratisierung von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefinen mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten, erfindungsgemäß behandelten Katalysatorträger besteht, eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird der Katalysatorträger mit einer Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, getränkt. Der Phosphorsäuregehalt des getränkten Katalysatorträgers sollte zum Erreichen einer maximalen Katalysatoraktivität zwischen 5 bis 60 Gew.-% liegen, bevorzugt zwischen 30 bis 40 Gew.-%. Zum Tränken des Katalysatorträgers wird eine wässrige Phosphorsäurelösung mit einem Phosphorsäuregehalt von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-% eingesetzt. Der so hergestellte

saure Katalysator wird in einen Reaktor, vorzugsweise einen Rohrreaktor, gefüllt. Der Reaktor wird isotherm oder nicht isotherm, vorzugsweise isotherm, betrieben und kann elektrisch oder mittels Wärmeträgern beheizt werden.

5

Der Reaktor wird kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich mit den Edukten Wasser und C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>- Olefin beschickt. Das Verhältnis von Wasser zu Olefin mit welchem die Edukte in den Reaktor gefahren werden wird auf ein Molverhältnis von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise von 0,15 bis 0,5, eingestellt. Das Einstellen des Molverhältnisses kann z.B. mit Hilfe von Massendurchflußreglern geschehen. Beide Edukte können flüssig oder gasförmig, vorzugsweise gasförmig, in den Reaktor gefahren werden. Zum Verdampfen des Wassers bzw. zum Heizen beider Edukte auf Reaktionstemperatur kann es vorteilhaft sein, beide Edukte über eine Verdampfer- und/oder Thermostatisierstrecke, die elektrisch oder mittels Wärmeträgern auf Reaktionstemperatur beheizt sind, in den Reaktor zu führen. Die Temperatur im Reaktor und die Temperatur, mit welcher die Edukte in den Reaktor strömen, beträgt 160 bis 300 °C. Bei der Hydratierung von Ethen zu Ethanol beträgt die Temperatur im Reaktor und die Temperatur, mit welcher die Edukte in den Reaktor strömen, vorzugsweise 220 bis 260 °C. Der Druck im Reaktor wird im Bereich von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub>, vorzugsweise von 60 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, eingestellt.

10

15

20

Der Rektorausgang ist vorzugsweise mit einem Kühler verbunden, der einen Großteil der unterkritischen Komponenten auskondensiert und diese weiteren Aufarbeitungsschritten zuführt.

25

Zur Kontrolle der Aktivität und Selektivität des mit Säure getränkten Katalysatorträgers kann es vorteilhaft sein, den Austrittsstrom aus dem Reaktor zu analysieren. Die Analyse kann z.B. gaschromatographisch erfolgen.

30

Zur Verlängerung der Standzeit des Katalysators kann es vorteilhaft sein kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, die Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, mit welcher der Katalysatorträger getränkten wurde, in

den Reaktor einzubringen. Das Einbringen der Säure in den Reaktor kann z.B. durch Eindüsen erfolgen. Die Menge der Säure, die in den Reaktor eingebracht wird, kann von dem Analyseergebnis des Austrittsstroms abhängig gemacht werden. Die Analyse des Austrittstroms und die Bestimmung der daraus resultierenden Säuremenge die zugegeben wird kann automatisch erfolgen.

In Figur 1 und 2 sind Abreaktionsgeschwindigkeiten für Ethen sowie Bildungsgeschwindigkeiten für Ethanol bei Verwendung unterschiedlich behandelter Katalysatorträger in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit dargestellt, ohne daß das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Ergebnisse beschränkt ist.

#### Figur 1

In Fig. 1 ist die Abreaktionsgeschwindigkeit von Ethen bei einer Hydratisierungsreaktion in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit dargestellt. Es sind die Meßwerte von vier Versuchen abgebildet. Die mit Kreisen gekennzeichneten Meßwerte geben die Abreaktionsgeschwindigkeit von Ethen in Bezug auf die Laufzeit wieder, wenn ein Neukatalysatorträger mit dem ursprünglichen Gehalt an Aluminium verwendet wird. Die als Vierecke dargestellten Meßpunkte der Abreaktionsgeschwindigkeit resultieren aus drei Versuchsreihen, die unter Verwendung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt durchgeführt wurden.

#### Figur 2

In Fig. 2 ist die Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol bei einer Hydratisierungsreaktion in Abhängigkeit von der Laufzeit der Versuche dargestellt. Es sind die Meßwerte von vier Versuchen abgebildet. Die mit Kreisen gekennzeichneten Meßwerte geben die Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol in Bezug auf die Laufzeit wieder, wenn ein Neukatalysatorträger mit dem ursprünglichen Gehalt an Aluminium verwendet wird. Die als Vierecke dargestellten

Meßpunkte der Bildungsgeschwindigkeit von Ethanol resultieren aus drei Versuchsreihen, die unter Verwendung eines Katalysatorträgers mit verringertem Aluminiumgehalt durchgeführt wurden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1: Ethanol-Synthese mit einem unbehandelten Katalysatorträger

10

Der Versuch erfolgte in einer Pilotanlage, die als Kernstück einen isotherm betriebenen Rohrreaktor von 1 000 mm Länge und 48 mm Durchmesser besitzt.

15

Die Edukte Wasser und Ethen werden über eine Verdampfer- bzw. Thermostatisierstrecke, die elektrisch auf Reaktionstemperatur beheizt ist, dem Reaktor zugeführt. Das Wasser wird über eine Pumpe flüssig zudosiert, während das Ethen aus 130-bar Stahlflaschen entnommen wird. Der Zustrom eines 0,3:1 Gemisches aus Ethen und Wasser (Molbasis) wird über Massendurchflußregler eingestellt.

20

Der Rektorausgang ist mit einem Kühler verbunden, um den Großteil der unerkritischen Komponenten - im wesentlichen Ethanol, Wasser und Diethylether - auszukondensieren; der Rest gelangt ins Abgas, dessen Volumenstrom mit einer Gasuhr bestimmbar ist. Ein Teil des Abgases wird über einen Bypass-Strom einem Gaschromatographen zugeführt. Der Flüssigaustrag wird ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

25

Die Synthese von Ethanol wurde im vorliegenden Beispiel bei 240 °C und 70 bar<sub>abs.</sub> vermesssen. Die Standardtestbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Katalysator wurde ein unbehandelter Neukatalysatorträger, KA-1 der Südchemie AG, eingesetzt. Die Trägerkenndaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die

erzielten Umsatz- und Selektivitätswerte zu Versuchsbeginn sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten.

5 Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes des Katalysatorträgers wurde dieser vor der Durchführung des Versuches mit einem Atomemissionsspektrometer analysiert, um den Gehalt an Aluminium zu bestimmen. Als Atomemissionsspektrometer wurde ein induktivgekoppeltes Plasmaatomemissionsspektrometer (ICP-AES) JY 38+ der Firma ISA Jobin Y von verwendet. Die Ergebnisse der Analyse werden in Tabelle 2 wiedergegeben.

10

#### Beispiel 2: Ethanolsynthese mit einem unbehandelten Altträger

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt. Es wurde diesmal ein schon einmal für die Katalyse einer Hydratisierungssreaktion benutzter unbehandelter Katalysatorträger (Altträger) als Katalysatorträger verwendet. Wiederum gelten die in Tabelle 1 angegebenen Standard-Testbedingungen. Die Ergebnisse des Versuches sowie die Kenndaten des Katalysatorträgers sind ebenfalls wieder in Tabelle 2 wiedergegeben.

20 Wie den Werten aus Tabelle 2 entnommen werden kann, verringert sich die spezifische Oberfläche des getränkten Katalysatorträgers nach einmaligen Gebrauch als Katalysator. Ebenfalls wird durch die einmalige Verwendung als Katalysator der Aluminiumgehalt auf ca.  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Gehalts an Aluminium reduziert. Die restlichen  $\frac{3}{4}$  des ursprünglichen Gehalts an Aluminium des unbehandelten Neuträgers sind während der 25 Hydratisierungsreaktion aus dem Katalysatorträger herausgewaschen worden. Dieses Aluminium bildet die schwerlöslichen Rückstände, die sich bei anschließenden Aufarbeitungsschritten als hinderlich erwiesen haben.

**Beispiel 3: Ethanolsynthese mit behandeltem Altträger**

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt. Als Katalysatorträger kam ein schon benutzter Altträger zum Einsatz, dessen Gehalt an Aluminium durch Behandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verringert wurde. Wiederum gelten die in Tabelle 1 angegebenen Standard-Testbedingungen. Die Ergebnisse des Versuches sowie die Kenndaten des Katalysatorträgers sind ebenfalls wieder in Tabelle 2 wiedergegeben.

10

Das Desaktivierungsverhalten eines Katalysatorträgers ohne verringertem Aluminiumgehalt und eines mit verringertem Aluminiumgehalt ist in der Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt.

15

Wie aus Tabelle 2 deutlich wird, ist durch Behandlung des Altträgers mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens der Aluminiumgehalt des Katalysatorträgers auf unter 0,03 Gew.-% reduziert worden. Dieser Wert stellt die Nachweigrenze des benutzten Atomemissionsspektrometers dar. Die Druckfestigkeit des behandelten Altträgers ist mit 30 N/mm immer noch ausreichend, um eine gute Langzeitstabilität des Katalysatorträgers zu garantieren.

20

Trotz Behandlung des Katalysatorträgers und Reduzierung des Aluminiumgehaltes auf unter 0,03 Gew.-% ist der Etylenumsatz und die Ausbeute an Ethanol im Vergleich zum unbehandelten und unbenutzten Katalysatorträger (Neuträger) bzw. zum unbehandelten Altträger gleich gut geblieben, im vorliegenden Versuch sogar leicht verbessert worden.

Wie den Figuren 1 und 2 entnommen werden kann, hat die Verringerung des Aluminiumgehaltes nach dem erfindungsgemäßen Verfahren keinen Einfluß auf die Abreaktionsgeschwindigkeit des Ethens und die Bildungsgeschwindigkeit des Ethanol.

30

Tabelle 1

Standard-Testbedingungen	
Prozeßparameter	Wert des Prozeßparameters
Gesamtdruck bei der Reaktion	70 bar <sub>abs.</sub>
Reakortemperatur (isotherm)	240 °C
GHSV	21,3 l <sub>N</sub> /min/l <sub>Kat</sub>
Wasser-zu-Ethylen-Verhältnis	1,0 : 0,3 mol : mol
Trägermaterial	KA-1 (Südchemie)

Tabelle 2

Eigenschaft (getränkter Träger)	Neuträger	unbehandelten Altträger	behandelter Altträger
Druckfestigkeit	20 N/mm	40 N/mm	30 N/mm
spez. Oberfläche (BET)	20 m <sup>2</sup> /g	4 m <sup>2</sup> /g	3 m <sup>2</sup> /g
Porenvolumen <sub>gesamt</sub>	0,7 ml/g	0,4 ml/g	0,4 ml/g
Al-Gehalt	1,3 Gew.-%	0,31 Gew.-%	<0,03 Gew.-%
Si-Gehalt	25 Gew.-%	25 Gew.-%	24 Gew.-%
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Gehalt	35 Gew.-%	36 Gew.-%	35 Gew.-%
Ethylenumsatz zu Versuchs- beginn	5 %	5%	6%
Raum-Zeit-Ausbeute (Ethanol) zu Versuchsbeginn	77,4 g/l <sub>Kat</sub> /h	76,4 g/l <sub>Kat</sub> /h	79,8 g/l <sub>Kat</sub> /h

**Patentansprüche**

1. Katalysator / Katalysatorträger mit einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,3 Gew.-% herstellbar aus im wesentlichen Schichtsilikaten, die Aluminium enthalten, durch Entaluminieren.  
5
2. Katalysator / Katalysatorträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Aluminiumgehalt von kleiner 0,03 Gew.-% aufweist.  
10
3. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Schichtsilikate Smektite sind und/oder vorzugsweise Montmorillonit-Struktur aufweisen.  
15
4. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorträger ein Gesamtporenvolumen von 0,2 bis 0,9 ml/g aufweist.  
20
5. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger ein Gesamtporenvolumen von 0,6 bis 0,7 ml/g aufweist.  
25
6. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger die Form eines sphärischen Körpers aufweist.  
30
7. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger die Form einer Kugel aufweist.  
35
8. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Durchmesser von 1 bis 10 mm aufweist.  
35
9. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger einen Durchmesser von 4 bis 6 mm aufweist.

10. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger eine Druckfestigkeit von zumindest 10 N/mm aufweist.

5

11. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger eine Druckfestigkeit von zumindest 20 N/mm aufweist.

10

12. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysators / Katalysatorträgers herstellbar ist aus Schichtsilikaten, die Aluminium enthalten, unter Anwendung folgende Schritte:

15

- Tränken mit einer Säure,
- hydrothermale Behandlung,
- Waschen mit saurer, basischer oder neutraler Lösung
- sowie ggf. Nachwaschen mit Wasser.

20

13. Katalysator / Katalysatorträger gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Tränkens mit einer Säure, das Tränken mit einer Mineralsäure insbesondere mit Phosphorsäure umfaßt.

25

14. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 160 bis 300°C und / oder bei einem Wasserdampfpartialdruck von 4 bis 80 bar<sub>absolut</sub>, erfolgt.

30

15. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 220 bis 260°C und / oder einem Wasserdampfpartialdruck von 16 bis 25 bar<sub>absolut</sub> erfolgt.

35

16. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- der hydrothermalen Behandlung ganz oder teilweise während des Einsatzes des Katalysators / Katalysatorträgers in einer Hydratisierungsreaktion erfolgt.

17. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens bei einer Temperatur von 20 bis 100°C erfolgt.

5

18. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens bei einer Temperatur von 70 bis 90°C erfolgt.

10

19. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Waschens mit Wasser, mit Salzsäure oder mit Wasser, welches 0 bis 30 Teile konzentrierte Salzsäure enthält, erfolgt.

15

20. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Schritt

- des Nachwaschens bis zur Neutralität des Waschwassers erfolgt.

21. Verfahren zur Herstellung eines Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 durch ein Verfahren umfassend die Schritte gemäß den Ansprüchen 12 bis 20.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator / Katalysatorträger vor der Anwendung der Schritte gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20 durch Abbrennen bei 300 bis 1000°C von anhaftenden organischen kohlenstoffhaltigen Verbindungen gereinigt wird.

30

23. Verfahren zur Hydratisierung von Olefinen, vorzugsweise von C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Olefinen, mit Wasser in Gegenwart zumindest eines Katalysators, der aus einem mit Säure getränkten Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüchen 1 bis 20 besteht.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydratisierungsreaktion

- in einem Reaktor durchführt,
- ein Molverhältnis von Olefin zu Wasser im Reaktor von 0,1 bis 0,8 einstellt,
- die Gas-Hourly-Space-Velocity von 10 bis 100 l<sub>n</sub>/min/l<sub>Kat</sub> beträgt,
- der Katalysator 5 bis 60 Gew.-% Säure enthält und
- die Hydratisierungsreaktion der Olefine bei einer Temperatur von 160 bis 300 °C sowie bei einem Druck von 20 bis 200 bar<sub>absolut</sub> durchgeführt wird.

5

10 25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure, mit welcher der Katalysator / Katalysatorträger getränkt wird, eine 10 bis 90 Gew.-%ige Phosphorsäure ist.

15 26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure, mit welcher der Katalysator / Katalysatorträger getränkt wird, eine 50 bis 60 Gew.-%ige Phosphorsäure ist.

20 27. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 5 bis 60 Gew.-% einer Säure, berechnet als reine Säure, insbesondere einer Mineralsäure wie Phosphorsäure enthält.

25 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydratisierungsreaktion für die Herstellung von Ethanol aus Ethen bei Temperaturen von 220 bis 260°C und bei einem Druck von 60 bis 80 bar durchgeführt wird.

29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Olefin und das eingesetzte Wasser gasförmig in den Reaktor eingebracht werden.

30. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß während der Hydratisierungsreaktion Säure in den Reaktor eingebracht wird.

5 31. Verfahren gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure Phosphorsäure verwendet wird.

32. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in den Reaktor kontinuierlich eingedüst wird.

10 33. Katalysator zur Hydratisierung von Olefinen zu Alkoholen herstellbar durch in Kontaktbringen des Katalysators / Katalysatorträgers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 bzw. des gemäß einem der Ansprüche 21 bis 22 hergestellten Katalysators / Katalysatorträgers mit einer Mineralsäure, insbesondere Phosphorsäure.

15 34. Katalysator zur Hydratisierung von Olefinen zu Alkoholen gemäß Anspruch 33 enthaltend 5 bis 60 Gew.-% Säure, berechnet als reine Säure.

20 35. Katalysator / Katalysatorträger gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß dieser zumindest teilweise cristobalitähnliche Strukturen aufweist.

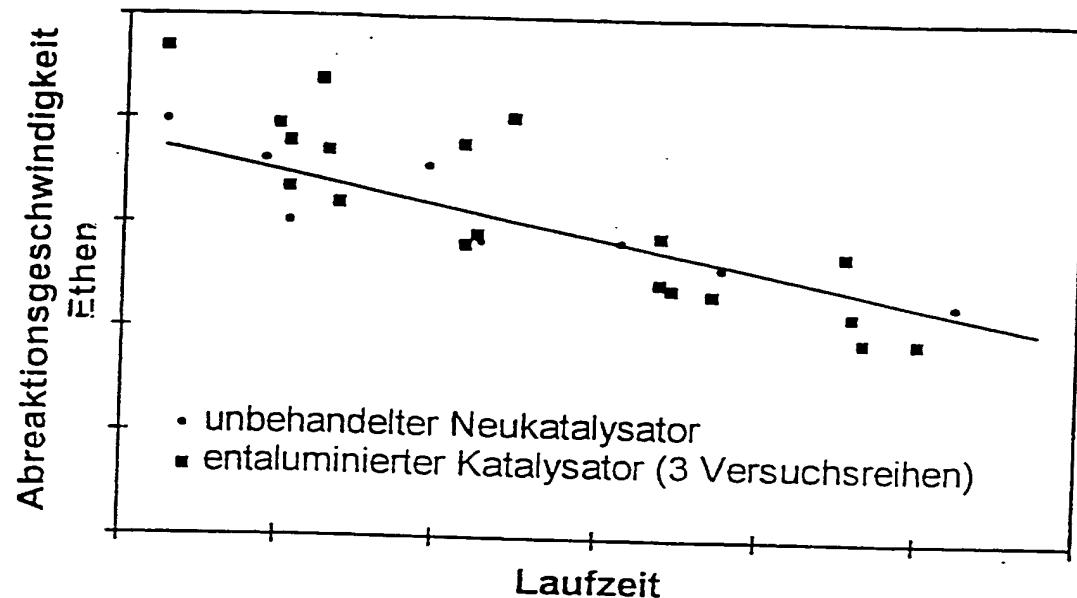


Fig. 1

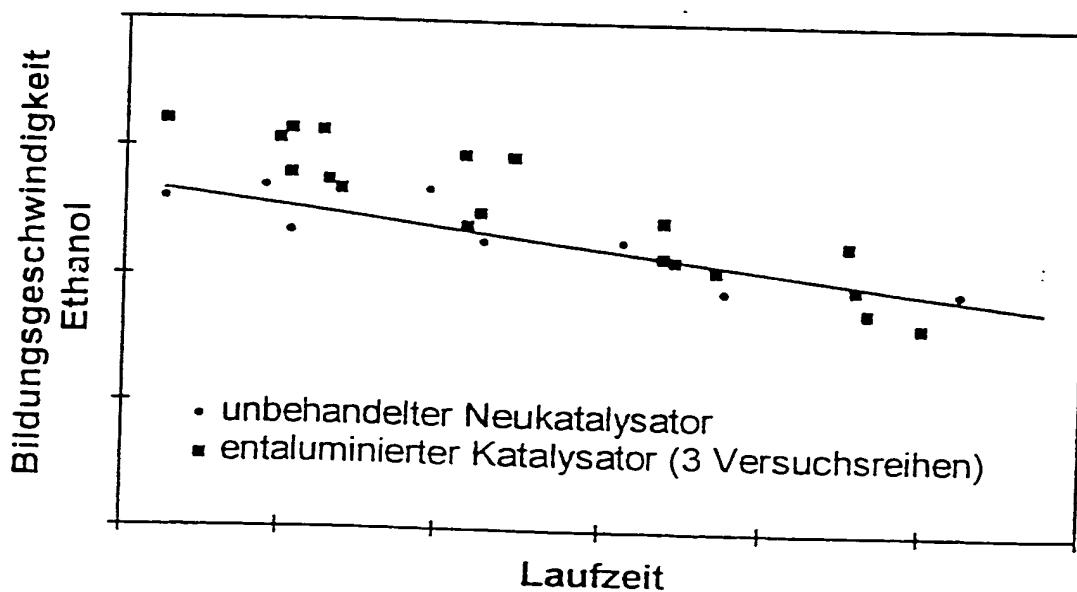


Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01898

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16 September 1992 (1992-09-16) ----	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28 September 1988 (1988-09-28) ----	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7 February 1973 (1973-02-07) ----	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7 November 1963 (1963-11-07) cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1999

Date of mailing of the international search report

29/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01898

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0503229	A 16-09-1992	DE 4107973	A	17-09-1992
		CA 2062658	A	14-09-1992
		DE 59202579	D	27-07-1995
		JP 6039287	A	15-02-1994
		US 5208195	A	04-05-1993
EP 0283649	A 28-09-1988	DE 3709401	A	29-09-1988
		JP 63252546	A	19-10-1988
		US 4808559	A	28-02-1989
GB 1306141	A 07-02-1973	BE 748213	A	31-08-1970
		DE 2065569	A	02-05-1974
		DE 2015536	A	05-11-1970
		FI 53209	B	30-11-1977
		FI 53210	B	30-11-1977
		FR 2042126	A	05-02-1971
		JP 53037315	B	07-10-1978
		NL 7003037	A	05-10-1970
DE 1156772	B	FR 1315577	A	22-04-1963
		GB 981237	A	20-01-1965
		NL 137433	C	10-09-1964
		NL 273849	A	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir nationales Aktenzeichen

HuT/DE 99/01898

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01J21/16 B01J37/10 C07C29/04 B01J37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 503 229 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. September 1992 (1992-09-16) ---	
A	EP 0 283 649 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 28. September 1988 (1988-09-28) ---	
A	GB 1 306 141 A (NATIONAL DISTILLERS) 7. Februar 1973 (1973-02-07) ---	
A	DE 11 56 772 B (BERGWERKGESELLSCHAFT HIBERNIA) 7. November 1963 (1963-11-07) in der Anmeldung erwähnt -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. Oktober 1999

29/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichten Dokumenten, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01898

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0503229	A 16-09-1992	DE 4107973 A		17-09-1992
		CA 2062658 A		14-09-1992
		DE 59202579 D		27-07-1995
		JP 6039287 A		15-02-1994
		US 5208195 A		04-05-1993
EP 0283649	A 28-09-1988	DE 3709401 A		29-09-1988
		JP 63252546 A		19-10-1988
		US 4808559 A		28-02-1989
GB 1306141	A 07-02-1973	BE 748213 A		31-08-1970
		DE 2065569 A		02-05-1974
		DE 2015536 A		05-11-1970
		FI 53209 B		30-11-1977
		FI 53210 B		30-11-1977
		FR 2042126 A		05-02-1971
		JP 53037315 B		07-10-1978
		NL 7003037 A		05-10-1970
DE 1156772	B	FR 1315577 A		22-04-1963
		GB 981237 A		20-01-1965
		NL 137433 C		10-09-1964
		NL 273849 A		



